



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09K 7/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/06981 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Juni 1990 (28.06.90)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/01513 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Dezember 1989 (11.12.89) (30) Prioritätsdaten: P 38 42 703.6 19. Dezember 1988 (19.12.88) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE). BAROID LIMITED [GB/GB]; St. Magnus House, Guild Street, Aberdeen AB1 2NJ (GB). (72) Erfinder: MÜLLER, Heinz ; Goldregenweg 4, D-4019 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter ; Ostpreußenstraße 26, D-4020 Mettmann (DE). VON TAPAVICZA, Stephan ; Thomas-Mann-Straße 12, D-4006 Erkrath 2 (DE). GRIMES, John, Douglas ; 12 Ledborough Lane, Beaconsfield HP9 2PZ (GB). BRAUN, Jean-Marc ; Bernstorffstraße 34 E, D-3100 Celle (DE). SMITH, Stuart, P., T. ; Creag Ghlaif Drumoak, Banchory, Kincardineshire (GB).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: USE OF SELECTED DIESTER OILS AS DRILLING FLUIDS, IN PARTICULAR FOR EXPLOITING OFF-SHORE PETROLEUM OR NATURAL GAS DEPOSITS (II) (54) Bezeichnung: VERWENDUNG AUSGEWÄHLTER ESTERÖLE IN BOHRSPÜLUNGEN INSBESONDERE ZUR OFF-SHORE-ERSCHLIESSUNG VON ERDÖL- BZW. ERDGASVORKOMMEN (II) (57) Abstract Use of selected esters of monofunctional alcohols with 2 to 12, in particular 4 to 12, C atoms and aliphatically saturated monocarboxylic acids with 12 to 16 C atoms, which are fluid and pumpable in the temperature range of 0 to 5°C, as the oil phase of invert drilling sludges, suitable for non-polluting exploitation of off-shore petroleum or natural gas deposits, and containing, in a closed oil phase, a disperse aqueous phase together with emulsifiers, loading agents, fluid-loss additives and, if necessary, other usual additives. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter im Temperaturbereich von 0 bis 5°C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12, insbesondere 4 bis 12, C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen als Ölphase von Invert-Bohrspülschlamm, die für eine umweltschonende off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wässrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

"Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen insbesondere zur off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen
(II)

Die Erfindung beschreibt neue Bohrspülflüssigkeiten auf Basis von Esterölen und darauf aufgebaute Invert-Bohrspülschlämme, die sich durch hohe ökologische Verträglichkeit bei gleichzeitig guten Stand- und Gebrauchseigenschaften auszeichnen. Ein wichtiges Einsatzgebiet für die neuen Bohrspülsysteme sind off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen, wobei es hier die Erfindung insbesondere darauf abstellt, technisch brauchbare Bohrspülungen mit hoher ökologischer Verträglichkeit zur Verfügung zu stellen. Der Einsatz der neuen Bohrspülsysteme hat besondere Bedeutung im marinen Bereich, ist aber nicht darauf eingeschränkt. Die neuen Spülsysteme können ganz allgemeine Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Grundsätzlich gilt auch hier, daß durch die erfindungsgemäß ausgewählten Bohrspülflüssigkeiten auf Esterbasis der ökotoxische Problembereich substantiell vereinfacht wird.

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte fließfähige Systeme auf Wasserbasis oder auf Ölbasis. Diese zuletzt genannten Systeme auf Ölbasis finden in der Praxis zunehmende Bedeutung und hier insbesondere im Bereich der off-shore-Bohrungen oder beim Durchteufen wasserempfindlicher Schichten.

. . .

- 2 -

Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem Dreiphasensystem bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d. h. die wäßrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P. A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R. B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie die darin zitierte Literatur.

Öl-basierte Bohrspülungen waren zunächst aufgebaut auf Diesel-ölfractionen mit einem Gehalt an Aromaten. Zur Entgiftung und Verminderung der damit geschaffenen ökologischen Problematik ist dann vorgeschlagen worden, weitgehend aromatenfreie Kohlenwasserstofffraktionen - heute auch als "nonpolluting oils" bezeichnet - als geschlossene Ölphase einzusetzen, siehe hierzu die zuvor zitierte Literatur. Wenn auf diese Weise auch durch den Ausschluß der aromatischen Verbindungen gewisse Fortschritte erreicht worden sind, so erscheint eine weitere Minderung der Umweltproblematik - ausgelöst durch Bohrspülflüssigkeiten der hier betroffenen Art - dringend erforderlich. Gültigkeit hat das insbesondere beim Niederbringen von off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen, weil das marine Ökosystem besonders empfindlich auf das Einbringen von toxischen und schwer abbaubaren Substanzen reagiert.

. . .

- 3 -

Die einschlägige Technologie hat seit einiger Zeit die Bedeutung von Ölphasen auf Esterbasis zur Lösung dieser Problematik erkannt. So beschreiben die US-Patentschriften 4,374,737 und 4,481,121 ölbasierte Bohrspülflüssigkeiten, in denen nonpolluting oils Verwendung finden sollen. Als nonpolluting oils werden nebeneinander und gleichwertig aromatenfreie Mineralölfractionen und Pflanzenöle von der Art Erdnußöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Maisöl, Reisöl oder auch Öle tierischen Ursprungs wie Walöl genannt. Durchweg handelt es sich bei den hier genannten Esterölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs um Triglyceride natürlicher Fettsäuren, die bekanntlich eine hohe Umweltverträglichkeit besitzen und gegenüber Kohlenwasserstofffraktionen - auch wenn diese aromatenfrei sind - aus ökologischen Überlegungen deutliche Überlegenheit besitzen.

Interessanterweise schildert dann aber kein Beispiel der genannten US-Patentschriften die Verwendung solcher natürlicher Esteröle in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art. Durchweg werden Mineralölfractionen als geschlossene Ölphase eingesetzt.

Die der Erfindung zugrunde liegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß der im Stand der Technik erwogene Einsatz von leicht abbaubaren Ölen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs aus praktischen Gründen nicht in Betracht kommen kann. Die rheologischen Eigenschaften solcher Ölphasen sind für den breiten in der Praxis geforderten Temperaturbereich von 0 bis 5 °C einerseits bis zu 250 °C und darüber andererseits nicht in den Griff zu bekommen.

Die Lehre der US-PS 4,481,121 erwähnt in ihrem allgemeinen Beschreibungsteil als brauchbare Ölphase neben den Triglyceriden auch ein Handelsprodukt "Arizona 208" der Fa. Arizona Chemical Company, Wayne, N.J., bei dem es sich um einen gereinigten

. . .

- 4 -

Isooctyl-Monoalkohol-Ester hochreiner Tallölfettsäuren handelt. Ein hier erstmalig genannter Ester aus einem monofunktionellen Alkohol und monofunktionellen Carbonsäuren wird als gleichwertig mit Triglyceriden natürlichen Ursprungs und/oder aromatenfreien Kohlenwasserstofffraktionen dargestellt.

Irgendwelche nacharbeitbaren Beispiele zum Einsatz eines solchen Esters aus monofunktionellen Komponenten finden sich in der genannten US-Patentschrift nicht.

Die Lehre der nachfolgend geschilderten Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß es tatsächlich möglich ist, ölbasische Invert-Spülungen der hier betroffenen Art auf Basis von Esterölen hoher Umweltverträglichkeit herzustellen, die in ihrem Lager- und Einsatzverhalten den besten bisher bekannten ölbasierten Invert-Spülsystemen entsprechen, gleichwohl aber den zusätzlichen Vorteil der erhöhten Umweltverträglichkeit besitzen. Zwei wesentliche Erkenntnisse beherrschen dabei die erfindungsgemäße Lehre:

Für den Aufbau von mineralölfreien ölbasischen Invert-Spülungen sind die in Form natürlicher Öle anfallenden Triglyceride nicht geeignet, brauchbar sind jedoch die sich aus diesen Ölen bzw. Fetten ableitenden Ester der monofunktionellen Carbonsäuren mit monofunktionellen Alkoholen. Die zweite wesentliche Erkenntnis ist, daß sich Esteröle der hier betroffenen Art im Einsatz tatsächlich nicht gleich verhalten wie die bisher verwendeten Mineralölfraktionen auf reiner Kohlenwasserstoffbasis. Die hier betroffenen Esteröle aus monofunktionellen Komponenten unterliegen im praktischen Einsatz einer partiellen Hydrolyse. Hierdurch werden freie Fettsäuren gebildet. Diese wiederum reagieren mit den in Bohrspülsystemen der hier betroffenen Art stets vorliegenden alkalischen Bestandteilen - z. B. mit der zum Korrosionsschutz eingesetzten Alkalireserve - zu den entsprechenden

. . .

- 5 -

Salzen. Salze aus stark hydrophilen Basen und den in Fetten bzw. Ölen natürlichen Ursprungs überwiegend anzutreffenden Säuren einer Kettenlänge bis etwa C_{24} - und hier insbesondere die längerkettigen Säuren von etwa C_{16} bis C_{22} - sind aber bekanntlich Verbindungen mit vergleichsweise hohen HLB-Werten, die insbesondere zur Einstellung und Stabilisierung von O/W-Emulsionen führen. Die Wasch- und Reinigungstechnik macht hiervon bekanntlich in größtem Umfange Gebrauch. Die Bildung unerwünscht großer Mengen solcher O/W-Emulgatorsysteme muß aber mit den im Sinne der erfindungsgemäßen Zielsetzung geforderten W/O-Emulsionen interferieren und damit zu Störungen führen. Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung beschreibt, wie trotz dieser systemimmanenten Schwierigkeiten in der Praxis verwertbare Invert-Bohrspülungen auf Basis von Esterölen Verwendung finden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung ausgewählter im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12, insbesondere 4 bis 12 C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen oder deren Abmischungen mit höchstens etwa gleichen Mengen anderer Monocarbonsäuren als Ölphase oder wenigstens substantieller Anteil der Ölphase von Invert-Bohrspülschlämmen, die in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung mineralölfreie Invert-Bohrspülungen, die für die off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase auf Basis von Esterölen eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Verdickern, Beschwer-

...

- 6 -

rungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten, wobei das Kennzeichen der Erfindung darin liegt, daß die Ölphase zum wenigstens substantiellen Anteil aus Estern monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen gebildet ist. Gemäß einem bevorzugten Element der Erfindung weisen diese Esteröle der geschlossenen Ölphase im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht oberhalb 50 mPas auf.

In diesen beiden hier geschilderten Ausführungsformen der Erfindung werden in einer besonders bevorzugten Ausführungsform Esteröle verwendet, die zum wenigstens überwiegenden Anteil, d. h. also zu wenigstens etwa 50 bis 51 % auf aliphatische C₁₂₋₁₄-Monocarbonsäuren zurückgehen, wobei solche Esteröle besonders geeignet sein können, die zu wenigstens etwa 60 Gew.-% - bezogen auf das jeweils vorliegende Carbonsäuregemisch - Ester solcher aliphatischer C₁₂₋₁₄-Monocarbonsäuren sind.

In einer wichtigen Ausführungsform liegen im Esteröl ausschließlich gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren des genannten breiteren Bereichs von C₁₂₋₁₆, insbesondere aber des Bereichs C₁₂₋₁₄ vor. Die Erfindung ist darauf jedoch nicht eingeschränkt. Die Mitverwendung von Estern anderer Carbonsäuren in höchstens etwa gleicher Menge und bevorzugt in untergeordneten Mengen kann vorteilhaft sein. In Betracht kommen hier insbesondere kürzerkettige aliphatische Monocarbonsäuren bzw. ihre Ester und/oder Ester längerkettiger Carbonsäuren. In diesem zuletzt genannten Fall der Mitverwendung von Estern längerkettiger Carbonsäuren ist dann allerdings die wenigstens anteilsweise Verwendung entsprechender ein- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigter längerkettiger Carbonsäurederivate bevorzugt. In Betracht kommen in dieser Ausführungsform als

...

- 7 -

Mischungskomponenten vor allem ein- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigte Monocarbonsäureester des Bereichs C_{16-24} , insbesondere C_{18-22} .

Gemäß einem weiteren wichtigen und im nachfolgenden ausführlicher diskutierten bevorzugten Element der Erfindung wird beim Einsatz der hier definierten Esteröle auf die Mitverwendung wesentlicher Mengen an starken hydrophilen Basen wie Alkalihydroxid und/oder Diethanolamin in der fertigen Invert-Bohrspülung verzichtet.

Invert-Bohrspülungen mit einer geschlossenen Ölphase des Standes der Technik enthalten bekanntlich stets eine Alkalireserve, insbesondere zum Schutz gegen Einbrüche von CO_2 und/oder H_2S in die Bohrspülung und damit zum Schutz vor Korrosion an den Metallteilen des Bohrgestänges. Eine brauchbare Alkalireserve ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns der Zusatz von Kalk (Calciumhydroxid bzw. Lime) oder die Mitverwendung von schwächerbasischen Metalloxiden, beispielsweise von der Art des Zinkoxids und/oder anderer Zinkverbindungen. Einzelheiten zu diesen Elementen der erfindungsgemäßen Lehre werden im nachfolgenden noch ausführlicher dargestellt. Zunächst wird auf die erfindungsgemäß ausgewählten Esteröle eingegangen, die bestimmungsgemäß ausschließlich oder wenigstens überwiegend die geschlossene Ölphase der Invert-Bohrschlämme bilden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle aus monofunktionellen Alkoholen und ausgewählten Monocarbonsäuren können sich von unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten ableiten. Den Estern entsprechender geradkettiger Säuren kommt besondere Bedeutung zu. Gesättigte Monocarbonsäuren des Bereichs von C_{12-16} und insbesondere des Bereichs von C_{12-14} können mit monofunktionellen Alkoholen der erfindungsgemäß definierten Kohlenstoffzahl Esteröle bilden, die hinreichende rheologische

...

- 8 -

Eigenschaften selbst herunter bis zu Temperaturen im Bereich von 0 bis 5 °C zeigen und in diesem Temperaturbereich insbesondere fließ- und pumpfähig sind. Bevorzugte Ester für die Ölphase von Bohrschlämmen sind im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns gesättigte Komponenten, die im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität im Bereich nicht oberhalb 50 mPas und vorzugsweise nicht oberhalb 40 mPas besitzen. Durch Auswahl geeigneter Komponenten bei der Esterbildung ist es möglich, die Viskosität im genannten Temperaturbereich von 0 bis 5 °C auf Werte von höchstens etwa 30 mPas - beispielsweise im Bereich von etwa 10 bis 20 mPas - einzustellen. Es ist einleuchtend, daß sich hier wichtige Vorteile für das Arbeiten im marinen Bereich ergeben, in dem sehr niedrige Temperaturen des Umgebungswassers vorgegeben sein können.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle auf Basis ausgewählter individueller Komponenten oder auf Basis von Estergemischen besitzen in der bevorzugten Ausführungsform Erstarrungswerte (Fließpunkt und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C und insbesondere unterhalb - 15 °C. Trotz dieser hohen Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen ist durch die erfindungsgemäß vorgeschriebene Molekülgröße des Esteröls sichergestellt, daß dessen Flammpunkte hinreichend hohe Werte haben. Sie liegen bei mindestens 80 °C, überschreiten jedoch im allgemeinen die Temperaturgrenze von etwa 100 °C. Bevorzugt werden Esteröle, die Flammpunkte oberhalb 150 °C bis 160 °C besitzen, wobei Esteröle der geschilderten Art hergestellt werden können, deren Flammpunkte bei 185 °C oder höher liegen.

In einer weiteren wichtigen Ausführungsform gehen die Esteröle des erfindungsgemäß geforderten Bereichs für die gesättigten Monocarbonsäuren C₁₂₋₁₆ auf Materialien überwiegend pflanzlichen Ursprungs zurück. Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemische mit einem überwiegenden Gehalt gesättigter Monocarbonsäuren des

...

- 9 -

angegebenen Bereichs können beispielsweise aus nachwachsenden Triglyceriden wie Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl gewonnen werden. Fettsäuregemische dieses Ursprungs enthalten in der Regel eine beschränkte Menge an niederen Fettsäuren (C_{6-10}), die im allgemeinen bei maximal etwa 15 % liegt. Weitaus überwiegend ist ihr Gehalt an $C_{12/14}$ -Säuren, der in der Regel mindestens 50 %, üblicherweise 60 % oder mehr des Carbonsäuregemisches ausmacht. Der verbleibende untergeordnete Rest entfällt auf höhere Fettsäuren, wobei in diesem Bereich ungesättigten Komponenten eine beträchtliche Rolle zukommt. Carbonsäuregemische dieser Art führen also schon aufgrund ihrer von der Natur vorgegebenen Struktur leicht zu Materialien mit befriedigenden rheologischen Eigenschaften.

Als Mischungskomponenten ebenfalls natürlichen Ursprungs kommen in einer Ausführungsform der Erfindung insbesondere monofunktionelle Esteröle in Betracht, wie sie in der parallelen Patentanmeldung ... (D 8523 "Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen (I)") beschrieben sind. Im Sinne der hier betroffenen erfindungsgemäßen Lehre werden diese Mischungskomponenten dann allerdings bevorzugt in untergeordneten Mengen (maximal etwa 49 % bezogen auf das Esterölgemisch) eingesetzt. Zur Vervollständigung der Erfindungsbeschreibung wird diese Klasse der möglichen Mischungskomponenten kurz geschildert. Weiterführende Einzelheiten sind der genannten Parallelanmeldung zu entnehmen.

Bei diesen möglichen Mischungskomponenten handelt es sich um Ester monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen. Auch hier können sich die Carbonsäuren von unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten ableiten, wobei wiederum den geradkettigen Säuren besondere Bedeutung zukommt. Ester der hier betroffenen höheren

. . .

Kettenlängen sind bis herunter zu Temperaturen im Bereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähig, wenn ein hinreichender Grad von olefinisch ungesättigten Esterbestandteilen sichergestellt ist. In der bevorzugten Ausführungsform werden dementsprechend Ester dieser Art als Mischungskomponente mitverwendet, die sich zu mehr als 70 Gew.-% und vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren des Bereichs von C₁₆₋₂₄ ableiten. Wichtige natürliche Ausgangsmaterialien liefern Carbonsäuregemische, die zu wenigstens 90 Gew.-% olefinisch ungesättigte Carbonsäuren des hier genannten C-Bereichs enthalten. Die ungesättigten Carbonsäuren können dabei einfach und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein. Beim Einsatz von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemischen natürlichen Ursprungs spielt neben einer einfachen ethylenischen Doppelbindung im Molekül insbesondere die zweifache und im untergeordneten Maße auch noch eine dreifache ethylenische Doppelbindung je Carbonsäuremolekül eine gewisse Rolle.

Diese als Mischungskomponente eingesetzten Ester ungesättigter Monocarbonsäuren höherer C-Kettenzahl besitzen bevorzugt aus sich heraus Erstarrungswerte (Fließpunkt und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C und insbesondere unterhalb - 15 °C. Aufgrund ihrer Molekülgröße liegen die Flammpunkte auch dieser Mischungskomponenten im gewünschten Bereich, d. h. mindestens oberhalb 80 °C, bevorzugt oberhalb 100 °C und insbesondere oberhalb 160 °C. Mischkomponenten dieser Art sollen in der bevorzugten Ausführungsform im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C Brookfield(RVT)-Viskositäten nicht über 55 mPas und vorzugsweise Werte von höchstens 45 mPas aufweisen.

Im Rahmen dieser hoch ungesättigten Mischungskomponenten kommt zwei Unterklassen besondere Bedeutung zu.

...

-11 -

Die erste dieser Unterklassen geht von ungesättigten C_{16-24} -Monocarbonsäuren aus, die zu nicht mehr als etwa 35 Gew.-% 2- und gegebenenfalls mehrfach olefinisch ungesättigt sind. Hier ist also der Gehalt an mehrfach ungesättigten Carbonsäureresten im Esteröl vergleichsweise beschränkt. Bevorzugt ist im Rahmen dieser Unterklasse dann allerdings, daß die Carbonsäurereste zu wenigstens etwa 60 Gew.-% einfach olefinisch ungesättigt sind.

In Abweichung von dieser ersten Unterklasse leitet sich die zweite für die Praxis bedeutende Unterklasse der hier als Mischungs-komponente diskutierten Esteröle von solchen C_{16-24} -Monocarbon-säuregemischen ab, die zu mehr als 45 Gew.-% und dabei vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von 2- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren des genannten C-Zahlbereiches herleitbar sind.

Die wichtigsten ethylenisch einfach ungesättigten Carbonsäuren des hier betroffenen Bereichs sind die Hexadecensäure (Palmitoleinsäure, C_{16}), die Ölsäure (C_{18}), die ihr verwandte Rizinolsäure (C_{18}) und die Erucasäure (C_{22}). Die wichtigste zweifach ungesättigte Carbonsäure des hier betroffenen Bereichs ist die Linolsäure (C_{18}) und die wichtigste dreifach ethylenisch ungesättigte Carbonsäure die Linolensäure (C_{18}).

Als Mischungskomponente können ausgewählte Individuen des Ester-Typs ungesättigte Monocarbonsäure/Monoalkohol eingesetzt werden. Ein Beispiel hierfür sind etwa die Ester der Ölsäure, etwa von der Art des Ölsäureisobutylesters. Für die Rheologie des Systems und/oder aus Gründen der Zugänglichkeit ist es häufig wünschenswert, Säuregemische einzusetzen.

Pflanzenöle natürlichen Ursprungs, die bei ihrer Verseifung bzw. Umesterung Gemische von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester der zuvor angegebenen ersten Unterklasse liefern, sind

...

beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl und insbesondere Rüböl. In Betracht kommen dabei sowohl Rübölsorten mit hohem Gehalt an Erucasäure als auch die moderneren Rübözüchtungen mit verringertem Gehalt an Erucasäure und dafür erhöhtem Ölsäuregehalt.

Carbonsäuregemische der zuvor genannten zweiten Unterklasse sind im Rahmen natürlicher Fettstoffe pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs in breitem Umfang zugänglich. Klassische Beispiele für Öle mit hohem Gehalt an Carbonsäuren des Bereichs von C_{16-18} bzw. C_{16-22} und gleichzeitig wenigstens etwa 45 % an wenigstens zweifach ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind das Baumwollsaatöl, das Sojaöl, das Sonnenblumenöl und das Leinöl. Auch die bei der Zellstoffgewinnung isolierten Tallölfettsäuren fallen in diesen Bereich. Ein typisches tierisches Einsatzmaterial für die Gewinnung entsprechender Carbonsäuregemische ist Fischöl, insbesondere Heringsöl.

Für die Auswahl der im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten gesättigten Esteröle und insbesondere auch der zuletzt geschilderten Esterölgemische ist zu berücksichtigen, daß gesättigte Carbonsäureester des Bereichs C_{16} und höherer C-Zahl vergleichsweise hochliegende Schmelzpunkte besitzen können und damit leicht rheologische Schwierigkeiten bereiten. Erfindungsgemäß kann es dementsprechend bevorzugt sein, daß in den Esterölen gesättigte Carbonsäurereste des Bereichs von $C_{16/18}$ und höherer C-Zahl zu nicht mehr als etwa 20 Gew.-% und insbesondere zu nicht mehr als etwa 10 Gew.-% vorliegen.

Unbedenklicher ist dagegen das Vorliegen gesättigter Carbonsäurereste des C-Zahlbereichs unterhalb C_{12} . Hier können im Gegenteil wertvolle Mischungskomponenten für die erfindungsgemäß gewählten Esterölphasen vorliegen. Ihre Ester sind unter den praktischen Einsatzbedingungen ebenso wenig

...

oxidationsanfällig, wie die erfindungsgemäß vorgesehenen gesättigten Hauptkomponenten des Bereichs von insbesondere $C_{12/14}$. Die rheologischen Eigenschaften der niederen Fettsäureester begünstigen die erfindungsgemäße Zielsetzung, die bisher in der Praxis allein verwendeten reinen Kohlenwasserstofföle wenigstens anteilsweise, vorzugsweise überwiegend oder gar vollständig durch Esteröle bzw. Esterölfractionen zu ersetzen.

Die Alkoholreste der Ester bzw. Estergemische im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre leiten sich bevorzugt von geradkettigen und/oder verzweigt-kettigen gesättigten Alkoholen ab, wobei besondere Bedeutung Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen und insbesondere Alkoholen des Bereichs bis etwa C_{10} zukommt. Die Alkohole können dabei ebenfalls natürlichen Ursprungs sein und sind dann üblicherweise aus den entsprechenden Carbonsäuren bzw. ihren Estern durch hydrierende Reduktion gewonnen worden.

Die Erfindung ist allerdings keineswegs auf Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs eingeschränkt. Sowohl auf der Seite der Monoalkohole wie auf der Seite der Monocarbonsäuren können statt der Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs anteilsweise oder vollständig entsprechende Komponenten synthetischen Ursprungs verwendet werden. Typische Beispiele für Alkohole sind die entsprechenden Oxoalkohole (verzweigt) bzw. die nach dem Ziegler-Verfahren gewonnenen linearen Alkohole. Ebenso können insbesondere in Carbonsäuregemischen vorliegende Monocarbonsäurekomponenten aus der petrochemischen Synthese abgeleitet sein. Vorteilhaftes liegt allerdings in den Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs vor allem in den nachgewiesenen niederen toxikologischen Werten, der leichten Abbaubarkeit und der leichten Zugänglichkeit. Für die letztlich gewünschte Vernichtung der gebrauchten Ölschmutz auf natürlichem Wege ist es von

Bedeutung, daß sich Esteröle der hier beschriebenen Art sowohl auf aeröbem wie auf anaerobem Weg abbauen lassen.

Ein wichtiger zusätzlicher Gesichtspunkt ist allerdings bei der Verwendung solcher Esteröle als alleiniger oder überwiegender Bestandteil in Invert-Ölschlämmen der hier betroffenen Art zu berücksichtigen. Hierbei handelt es sich um die eingangs geschilderte Schwierigkeit, daß die Carbonsäureester prinzipiell hydrolyseanfällig sind und sich dementsprechend anders verhalten müssen als die bisher eingesetzten reinen hydrolyseresistenten Kohlenwasserstofföle.

Invert-Bohrspülschlämme der hier betroffenen Art enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die fein-disperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-%. Dem Bereich von etwa 10 bis 25 Gew.-% an disperser wäßriger Phase kann besondere Bedeutung zukommen. Diese Vorbedingung aus der Konstitution konventioneller Bohrspülungen gilt auch für die hier betroffenen Invert-Spülungen auf Esterbasis. Es leuchtet ein, daß im kontinuierlichen praktischen Betrieb Störungen des Gleichgewichts im Mehrphasensystem auftreten können, die durch eine partielle Esterverseifung bedingt sind.

Erschwert wird die Situation dadurch, daß Bohrspülungen der hier betroffenen Art in der Praxis stets eine Alkalireserve enthalten. Eine wichtige Bedeutung hat diese Alkalireserve als Korrosionsschutz gegen unerwartete Einbrüche saurer Gase, und zwar insbesondere CO_2 und/oder H_2S . Die Korrosionsproblematik am Bohrgestänge fordert die sichere Einstellung von pH-Werten wenigstens im schwach alkalischen Bereich, beispielsweise auf pH 8,5 bis 9 und höhere Werte.

...

In Ölspülungen auf Basis reiner Kohlenwasserstofffraktionen als Ölphase werden in der Praxis im allgemeinen ohne Bedenken stark alkalische und dabei stark hydrophile Zusatzstoffe anorganischer oder organischer Art eingesetzt. Besondere Bedeutung kann dabei den Alkalihydroxiden und hier insbesondere dem Natriumhydroxid einerseits oder stark hydrophilen organischen Basen zukommen, wobei Diethanolamin und/oder Triethanolamin besonders übliche Zusatzmittel zum Abfangen von H_2S -Verunreinigungen sind. Neben und/oder anstelle der hier genannten stark hydrophilen anorganischen und organischen Basen kommt dem Kalk (Calciumhydroxid bzw. lime) oder auch noch schwächerbasischen Metalloxiden, insbesondere dem Zinkoxid und anderen Zinkverbindungen, insbesondere dem Zinkoxid und anderen Zinkverbindungen als Alkalireserve beträchtliche Bedeutung zu. Gerade Kalk als billiges Alkalisierungsmittel wird in großem Umfange eingesetzt. Dabei werden unbedenklich vergleichsweise hohe Mengen verwendet, die beispielsweise bei 5 bis 10 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) oder auch bei noch höheren Werten liegen.

Der Einsatz von Esterspülungen der hier beschriebenen Art fordert in der hier besprochenen Variablen gegebenenfalls eine Abkehr von der bisherigen Praxis. Natürlich muß auch hier sichergestellt sein, daß der pH-Wert der Bohrspülung im wenigstens schwach alkalischen Bereich gehalten wird und daß eine hinreichende Menge an Alkalireserve für unerwartete Einbrüche von insbesondere sauren Gasen zur Verfügung steht. Dabei wird jedoch darauf geachtet, daß durch einen solchen Alkaligehalt die Esterhydrolyse nicht in unerwünschter Weise gefördert und/oder beschleunigt wird.

So wird in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Handelns darauf geachtet, in der Ölspülung keine wesentlichen Mengen stark hydrophiler Basen anorganischer und/oder organischer Art mitzuverwenden. Insbesondere verzichtet die Erfindung auf die Mitverwendung von Alkalihydroxiden

...

-16 -

oder stark hydrophilen Aminen von der Art des Diethanolamins und/oder des Triethanolamins. Kalk kann wirkungsvoll als Alkalireserve mitverwendet werden. Es ist dann allerdings zweckmäßig, die maximal einzusetzende Kalkmenge mit etwa 2 lb/bbl zu beschränken, wobei es bevorzugt sein kann, mit Bohrschlammbeladungen an Kalk zu arbeiten, die leicht darunter liegen, beispielsweise also im Bereich von etwa 1 bis 1,8 lb/bbl (Kalk/Bohrspülung) liegen. Neben oder anstelle des Kalks können andere Alkalireserven bekannter Art zum Einsatz kommen. Genannt seien hier insbesondere die weniger basischen Metalloxide von der Art des Zinkoxids. Auch bei dem Einsatz solcher Säurefänger wird allerdings darauf geachtet werden, keine zu großen Mengen einzusetzen, um eine unerwünschte vorzeitige Alterung der Bohrspülung - verbunden mit einem Viskositätsanstieg und damit Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften - zu verhindern. Durch die hier diskutierte Besonderheit des erfindungsgemäßen Handelns wird das Entstehen unerwünschter Mengen an hoch wirksamen O/W-Emulgatoren verhindert oder wenigstens so eingeschränkt, daß die guten rheologischen Einsatzwerte auch bei der thermischen Alterung im Betrieb für hinreichend lange Zeit aufrechterhalten bleiben. Hier liegt gegenüber den bisher im Bereich theoretischer Überlegungen verbliebenen Empfehlungen des Standes der Technik ein entscheidender Überschuß, der die praktische Auswertung der niedrigen toxischen Eigenschaften hier betroffener Esteröle überhaupt erst möglich macht.

Die erfindungsgemäß definierten, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähigen Ester auf Basis der gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen machen in der geschlossenen Ölphase des Bohrschlammes im allgemeinen wenigstens etwa aus. Bevorzugt sind allerdings solche Ölphasen, die Ester

. . .

-17 -

der erfindungsgemäßen Art zum stark überwiegenden Anteil enthalten und in einer ganz besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung praktisch aus solchen Esterölen bestehen. Als Mischungskomponenten für die Abmischung mit den erfindungsgemäß definierten Esterölen eignen sich die in der parallelen Schutzrechtsanmeldung ... (D 8523 "Ausgewählte Esteröle in Bohrspülungen I") beschriebenen Verbindungen. Die Erfindung umfaßt Abmischungen auch mit solchen ausgewählten anderen Esterölen.

Für die Rheologie bevorzugter Invert-Bohrspülungen im Sinne der Erfindung gelten die folgenden rheologischen Daten: Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas, bevorzugt von etwa 15 bis 40 mPas, Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft², bevorzugt von etwa 10 bis 25 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50 °C. Für die Bestimmung dieser Parameter, für die dabei eingesetzten Meßmethoden sowie für die im übrigen übliche Zusammensetzung der hier beschriebenen Invert-Bohrspülungen gelten im einzelnen die Angaben des Standes der Technik, die eingangs zitiert wurden und ausführlich beispielsweise beschrieben sind in dem Handbuch "Manual Of Drilling Fluids Technology" der einen Anmelderin BAROID DRILLING FLUIDS, INC., dort insbesondere unter Kapitel "Mud Testing - Tools and Techniques" sowie "Oil Mud Technology", das der interessierten Fachwelt frei zugänglich ist. Zusammenfassend kann hier zum Zwecke der Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung das folgende gesagt werden:

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emulsionen geeignet sind. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Beispiele hierfür werden in der bereits zitierten US-PS 4,374,737

. . .

-18 -

und der dort zitierten Literatur beschrieben. Ein besonders geeigneter Emulgatortyp ist das von der Anmelderin BAROID DRILLING FLUIDS, INC. unter dem Handelsnamen "EZ-mul" vertriebene Produkt. Emulgatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hochkonzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4 Gew.-% - jeweils bezogen auf Esterölphase - Verwendung finden.

Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen mit einem weitgehend flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere organophiler Lignit eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 15 bis 20 lb/bbl oder im Bereich von etwa 5 bis 7 Gew.-% - bezogen auf die Esterölphase.

In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein kationisch modifizierter organophiler feinteiliger Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 lb/bbl oder im Bereich von etwa 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Esterölphase, verwendet werden kann. Das in der einschlägigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausgleiches ist Baryt, dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der Bohrung angepaßt werden. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen.

Die disperse wäßrige Phase wird in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art mit löslichen Salzen beladen. Überwiegend kommt hier Calciumchlorid und/oder Kaliumchlorid zum Einsatz,

. . .

-19 -

wobei die Sättigung der wäßrigen Phase bei Raumtemperatur mit dem löslichen Salz bevorzugt ist.

Die zuvor erwähnten Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme dienen gegebenenfalls auch dazu, die Ölbenetzbarkeit der anorganischen Beschwerungsmaterialien zu verbessern. Neben den bereits genannten Aminoamiden sind als weitere Beispiele Alkylbenzolsulfonate sowie Imidazolinverbindungen zu nennen. Zusätzliche Angaben zum einschlägigen Stand der Technik finden sich in den folgenden Literaturstellen: GB 2 158 437, EP 229 912 und DE 32 47 123.

Die erfindungsgemäß auf der Mitverwendung von Esterölen der geschilderten Art aufgebauten Bohrspülflüssigkeiten zeichnen sich zusätzlich zu den bereits geschilderten Vorteilen auch durch eine deutlich verbesserte Schmierfähigkeit aus. Wichtig ist das insbesondere dann, wenn bei Bohrungen beispielsweise in größeren Tiefen der Gang des Bohrgestänges und damit auch das Bohrloch Abweichungen von der Senkrechten aufweisen. Das rotierende Bohrgestänge kommt hier leicht mit der Bohrlochwand in Kontakt und gräbt sich im Betrieb in diese ein. Esteröle der erfindungsgemäß als Ölphase eingesetzten Art besitzen eine deutlich bessere Schmierwirkung als die bisher verwendeten Mineralöle. Hier liegt ein weiterer wichtiger Vorteil für das erfindungsgemäße Handeln.

. . .

-20 -

B e i s p i e l e

Als Esteröl für die Ausbildung der geschlossenen Ölphase wird in den nachfolgenden Beispielen 1 und 2 sowie den Vergleichsbeispielen 1 und 2 destillierter Laurinsäure/n-Hexyl-Ester eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine weißlich-gelbe Flüssigkeit mit einem Flammpunkt oberhalb 165°C , einem Fließpunkt unterhalb -5°C , einer Dichte (20°C) von 0,857 bis 0,861, einer Jodzahl und einer Säurezahl jeweils unter 1, einem Wassergehalt unterhalb 0,3 % und den folgenden Viskositätsdaten (Brookfield mPas) im Tieftemperaturbereich:

-5°C 22,5 bis 25,5; $+2^{\circ}\text{C}$ 15 bis 18; $+5^{\circ}\text{C}$ 15 bis 18; $+10^{\circ}\text{C}$ ca. 15; 20°C 12 bis 14

Beispiel 1

In an sich bekannter Weise wird aus den nachfolgend aufgeführten Komponenten eine W/O-Invert-Bohrspülung zusammengestellt, und dann werden am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

Messung der Viskosität bei 50°C in einem Fann-35-Viskosimeter der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke ($\text{lb}/100 \text{ ft}^2$) nach 10 sec. und 10 min.

Die Messungen werden sowohl am ungealterten Material wie an dem gealterten Material durchgeführt, wobei die Alterung durch Behandlung für den Zeitraum von 16 h bei 125°C im Autoklaven - im sogenannten Roller-Oven - erfolgt.

. . .

Die folgende Zusammensetzung der Bohrspülung wird gewählt:

230 ml	Esteröl
26 ml	Wasser
6 g	organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
6 g	organophiler Lignit (DURATONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
1 g	Kalk
6 g	W/O-Emulgator (EZ-MUL der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
346 g	Baryt
9,2 g	$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$

In dieser Rezeptur entsprechen etwa 1,35 g Kalk dem Grenzwert von 2 lb/bbl.

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen wie zuvor angegeben, sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	28	28
Fließgrenze (YP)	11	14
Gelstärke ($\text{lb}/100 \cdot \text{ft}^2$)		
10 sec.	5	6
10 min.	7	8

Vergleichsbeispiel 1

Die Invert-Bohrspülung des Beispiels 1 wird in gleichen Mengenteilen zusammengestellt. Jetzt wird jedoch der Kalkgehalt

...

-22 -

auf die dreifache Menge (3 g) erhöht.

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen sind in der nachfolgenden Zusammenfassung zusammengestellt:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	31	72
Fließgrenze (YP)	8	59
Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	5	13
10 min.	7	74

Beispiel 2

Es wird mit dem gleichen Esteröl eine besonders hoch beschwerte Invert-Bohrspülung gemäß der folgenden Rezeptur zusammengestellt:

184 ml	Esteröl
10 ml	Wasser
2 g	organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
20 g	organophiler Lignit (DURATONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
1 g	Kalk
10 g	W/O-Emulgator (EZ-MUL der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
568 g	Baryt
4,8 g	CaCl ₂ × 2 H ₂ O

. . .

-23 -

Wie in Beispiel 1 werden die Materialkennzahlen am ungealterten und am gealterten Material bestimmt. Die ermittelten Werte sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung zusammengestellt:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	20	81
Fließgrenze (YP)	12	16
Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	8	8
10 min.	10	11

In dieser Rezeptur entsprechen etwa 1,04 g Kalk dem Grenzwert von 2 lb/bbl.

Vergleichsbeispiel 2

Die hoch beschwerte Rezeptur des Beispiels 2 wird erneut zusammengestellt. Jetzt wird jedoch der Kalkgehalt auf das Doppelte (2 g) angehoben.

Erneut werden die Kenndaten am ungealterten und gealterten Material bestimmt. Sie sind in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgeführt:

. . .

-24 -

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	78	73
Fließgrenze (YP)	37	59
Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	12	18
10 min.	16	27

In den nachfolgenden Beispielen 3 und 4 wird als Esteröl für die Ausbildung der geschlossenen Ölphase ein Estergemisch aus im wesentlichen gesättigten Fettsäuren auf Basis Palmkern und 2-Ethylhexanol eingesetzt, das zum weitaus überwiegenden Teil auf $C_{12/14}$ -Fettsäuren zurückgeht und der folgenden Spezifikation entspricht:

C_8 :	3,5 bis 4,5 Gew.-%
C_{10} :	3,5 bis 4,5 Gew.-%
C_{12} :	65 bis 70 Gew.-%
C_{14} :	20 bis 24 Gew.-%
C_{16} :	ca. 2 Gew.-%
C_{18} :	0,3 bis 1 Gew.-%

Das Estergemisch liegt als hellgelbe Flüssigkeit mit einem Flammpunkt oberhalb 165°C , einem Fließpunkt unterhalb -10°C , einer Dichte (20°C) von 0,86 und einer Säurezahl unterhalb 0,3 vor. Im Tieftemperaturbereich zeigt das Estergemisch die nachfolgenden Viskositätsdaten (Brookfield mPas):

-5°C 20 bis 22; 0°C 16 bis 18; $+5^{\circ}\text{C}$ 13 bis 15; $+10^{\circ}\text{C}$ ca. 11; 20°C 7 bis 9

Beispiel 3

Wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, wird aus den nachfolgend aufgeführten Komponenten eine W/O-Invert-Bohrspülung zusammengestellt und dann am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätskennwerte bestimmt.

. . .

Dabei wird die folgende Zusammensetzung der Bohrspülung gewählt:

230 ml	Esteröl
6 g	Emulgator 1 (INVERMUL NT der einen Anmelderin (Baroid))
26 g	Wasser
6 g	organophiler Bentonit (GELTONE)
12 g	organophiler Lignit (DURATONE)
1,5 g	Kalk
6 g	Emulgator 2 (EZ-MUL)
346 g	Baryt
9,2 g	$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	37	30
Fließgrenze (YP)	16	14
Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	7	5
10 min.	10	9

Beispiel 4

Eine 40 % Wasser enthaltende W/O-Invert-Bohrspülung wird unter Einsatz des zuletzt beschriebenen Esteröls gemäß der folgenden Rezeptur zusammengestellt:

. . .

- 27 -

350 ml	Esteröl
20 g	Emulgator (EZ-MUL)
8 g	organophiler Lignit (DURATONE)
4 g	Kalk
6 g	organophiler Bentonit (GELTONE)
234 ml	Wasser
99 g	$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$
150 g	Baryt

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen zur Plastischen Viskosität und zur Fließgrenze sind die folgenden:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	33	32
Fließgrenze (YP)	77	56

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung ausgewählter im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12, insbesondere 4 bis 12 C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen oder deren Abmischungen mit höchstens etwa gleichen Mengen anderer Monocarbonsäuren als Ölphase oder wenigstens substantieller Anteil der Ölphase von Invert-Bohrspülschlämmen, die für eine umweltschonende offshore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Esteröle verwendet werden, die zu wenigstens etwa 60 Gew.-% - bezogen auf Carbonsäuregemisch - Ester aliphatischer C₁₂₋₁₄-Monocarbonsäuren sind und gewünschtenfalls zum Rest auf untergeordnete Mengen kürzerkettiger aliphatischer und/oder längerkettiger, dann insbesondere 1- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigter Monocarbonsäuren zurückgehen.
3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Esteröle in alkalisch gestellten Bohrspülungen mit einer Alkalireserve verwendet werden, wobei als Alkalireserve bevorzugt Kalk und/oder Metalloxide von der Art des Zinkoxids vorliegen.
4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Esteröle in Bohrspülungen verwendet

...

werden, die Kalk als Alkalireserve in einer Menge von nicht mehr als etwa 2 lb/bbl (Kalk/Bohrspülung) enthalten.

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ölphase von Bohrschlämmen Ester eingesetzt werden, die im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität im Bereich nicht oberhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht oberhalb 40 mPas und insbesondere von höchstens etwa 30 mPas besitzen.
6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bohrschlamm eingesetzten Ester Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C, vorzugsweise unterhalb - 15 °C und dabei Flammpunkte oberhalb 100 °C, vorzugsweise oberhalb 150 °C aufweisen.
7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Ester bzw. Estergemisch vorliegenden Carbonsäuren wenigstens überwiegend geradkettig und dabei bevorzugt pflanzlichen Ursprungs sind und sich insbesondere von entsprechenden Triglyceriden wie Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl ableiten.
8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die im Invert-Bohrspülschlamm zusammen mit der geschlossenen Ölphase auf Esterbasis die fein-disperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-% enthalten.
9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Alkoholreste der eingesetzten Ester von geradkettigen und/oder verzweigten gesättigten Alkoholen mit vorzugsweise 4 bis 10 C-Atomen ableiten.

. . . .

10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auch die Alkoholkomponenten der eingesetzten Esteröle pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs und durch reduktive Hydrierung entsprechender Carbonsäure-ester gewonnen worden sind.
11. Mineralölfreie Invert-Bohrspülungen, die für die offshore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase auf Basis Esteröle eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Verdickern, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase zum wenigstens substantiellen Anteil aus Estern monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen gebildet ist, wobei diese Ester der Ölphase im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht oberhalb 50 mPas aufweisen.
12. Bohrspülung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Invert-Bohrspülung leicht alkalisch gestellt ist und dabei eine Alkalireserve enthält, wobei jedoch bevorzugt auf den Einsatz starker hydrophiler Basen wie Alkalihydroxid oder stark hydrophiler Amine wie Diethanolamin verzichtet wird.
13. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalireserve Kalk und/oder Metalloxide von der Art des Zinkoxids vorliegen, wobei Kalkmengen im Bereich bis etwa 2 lb/bbl (Kalk/Bohrspülung) bevorzugt sind.

14. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50 °C - aufweisen.
15. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der disperse Wasseranteil etwa 5 bis 45 Gew.-%, bevorzugt etwa 5 bis 25 Gew.-% ausmacht und insbesondere Salze von der Art CaCl₂ und/oder KCl gelöst enthält.
16. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen den wenigstens überwiegenden Anteil der geschlossenen Ölphase der Invert-Bohrspülung ausmachen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/01513

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 09 K 7/06		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 09 K 7	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
A	US, A, 4631136 (R.W.JONES) 23 December 1986 see column 3, lines 66-68; column 3, lines 1-35, 47-54; column 5, lines 1-65	1,3,7
A	EP, A, 0009746 (BAYER) 16 April 1980 see page 2, lines 21-27; page 4, lines 6-28	1
<p>* Special categories of cited documents: **</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
20 March 1990 (20.03.90)	7 May 1990 (07.05.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 8901513
SA 33385

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 24/04/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4631136	23-12-86	None	
EP-A- 0009746	16-04-80	DE-A- 2843473	17-04-80
		JP-A- 55058297	30-04-80
		US-A- 4362635	07-12-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 89/01513**

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC <div style="font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">Int.Cl.⁵ C 09 K 7/06</div>											
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; font-size: 0.8em; margin-bottom: 5px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.⁵</td> <td style="padding: 5px;">C 09 K 7</td> </tr> </table> <div style="font-size: 0.8em; margin-top: 5px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Cl. ⁵	C 09 K 7					
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole										
Int.Cl. ⁵	C 09 K 7										
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art[*]</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">A</td> <td style="padding: 10px;">US, A, 4631136 (R.W. JONES) 23. Dezember 1986 siehe Spalte 3, Zeilen 66-68; Spalte 3, Zeilen 1-35, 47-54; Spalte 5, Zeilen 1-65 --</td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">1, 3, 7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">A</td> <td style="padding: 10px;">EP, A, 0009746 (BAYER) 16. April 1980 siehe Seite 2, Zeilen 21-27; Seite 4, Zeilen 6-28 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">1</td> </tr> </table>			Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	A	US, A, 4631136 (R.W. JONES) 23. Dezember 1986 siehe Spalte 3, Zeilen 66-68; Spalte 3, Zeilen 1-35, 47-54; Spalte 5, Zeilen 1-65 --	1, 3, 7	A	EP, A, 0009746 (BAYER) 16. April 1980 siehe Seite 2, Zeilen 21-27; Seite 4, Zeilen 6-28 -----	1
Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³									
A	US, A, 4631136 (R.W. JONES) 23. Dezember 1986 siehe Spalte 3, Zeilen 66-68; Spalte 3, Zeilen 1-35, 47-54; Spalte 5, Zeilen 1-65 --	1, 3, 7									
A	EP, A, 0009746 (BAYER) 16. April 1980 siehe Seite 2, Zeilen 21-27; Seite 4, Zeilen 6-28 -----	1									
<div style="font-size: 0.8em;"> <p>[*] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div>											
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche</td> <td style="padding: 5px;">Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">20. März 1990</td> <td style="text-align: right; padding: 5px;">- 7. 05. 90</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Internationale Recherchenbehörde</td> <td style="padding: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Europäisches Patentamt</td> <td style="padding: 5px;"> <div style="font-size: 1.5em; font-family: cursive; margin: 0;">M. Peiz</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 5px; margin-top: 5px;">M. PEIS</div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	20. März 1990	- 7. 05. 90	Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	Europäisches Patentamt	<div style="font-size: 1.5em; font-family: cursive; margin: 0;">M. Peiz</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 5px; margin-top: 5px;">M. PEIS</div>	
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts										
20. März 1990	- 7. 05. 90										
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten										
Europäisches Patentamt	<div style="font-size: 1.5em; font-family: cursive; margin: 0;">M. Peiz</div> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 5px; margin-top: 5px;">M. PEIS</div>										

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8901513
SA 33385

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 24/04/90.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4631136	23-12-86	Keine	
EP-A- 0009746	16-04-80	DE-A- 2843473	17-04-80
		JP-A- 55058297	30-04-80
		US-A- 4362635	07-12-82

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82